

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05205632

(43)Date of publication of application: 13.08.1993

(51)Int.Cl.

H01J 9/227

(21)Application number: 04035867

(22)Date of filing: 28.01.1992

(71)Applicant:

DAINIPPON PRINTING CO LTD

(72)Inventor:

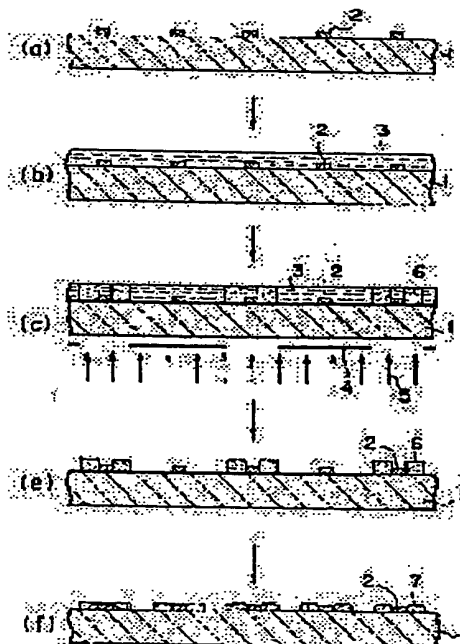
HARAYAMA MASATOSHI

(54) METHOD FOR FORMING FLUORESCENT SCREEN OF PLASMA DISPLAY PANEL

## (57)Abstract

**PURPOSE:** To form accurately and easily a fluorescent screen irrespective of material used to an electrode or a cell barrier.

**CONSTITUTION:** A phosphor slurry 3 consisting of photosensitive resin compound with a phosphor dispersed is applied to a surface on which fluorescent screen is to be formed, wherein the resin compound is formed from gelatin and organic hardening agent. This is subjected to the exposure, development, and baking processes and a fluorescent screen 7 is formed in the specified place. Thereby the photolithographic process for formation of fluorescent screen can be done without being affected by the material to electrode 2 or cell barrier. This permits the use of a conventional paste for electrode or one for cell barrier which has been restricted for the reason of difficulty in formation of fluorescent screen due to products or residues. When a low melting point glass is included in the phosphor slurry 3, no limitation is imposed on its sort to be selected.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-205632

(43)公開日 平成5年(1993)8月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 J 9/227

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7161-5E

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-35867

(22)出願日 平成4年(1992)1月28日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 原山 雅俊

東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

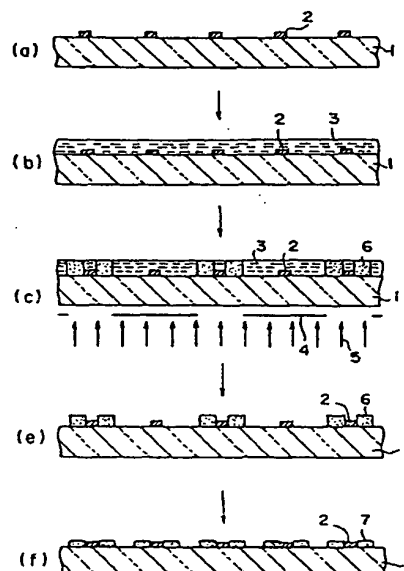
(74)代理人 弁理士 土井 育郎

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法

(57)【要約】

【目的】 電極やセル障壁に使用する材料に拘わらず正確かつ容易に蛍光面を形成できるようにする。

【構成】 蛍光体を分散させた感光性樹脂組成物からなる蛍光体スラリー3を蛍光面を形成すべき面に塗布する。ここで、感光性樹脂組成物として、ゼラチンと有機系硬化剤とからなるものを使用する。次いで、露光、現像及び焼成工程を経て所定の場所に蛍光面7を形成する。電極2やセル障壁の材質の影響を受けることなく蛍光面形成のフォトリソ工程を行うことができる。したがって、生成物や残留物により蛍光面形成の困難を理由にその使用を制限されていた既成の電極用ペーストやセル障壁用ペーストの使用が可能となる。また、蛍光体スラリー3に低融点ガラスを混合する場合、その種類の制限がなくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性樹脂組成物に蛍光体を分散させる蛍光体スラリーを蛍光面を形成すべき面に対して塗布し、露光、現像及び焼成工程を経て所定の場所に蛍光面を形成するプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法において、前記感光性樹脂組成物をゼラチンと有機系硬化剤とにより構成したことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

【請求項2】 前記有機系硬化剤が、ジアゾニウム型の硬化剤であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

【請求項3】 前記有機系硬化剤が、p-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

【請求項4】 前記有機系硬化剤が、ビスアジド型の硬化剤であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

【請求項5】 前記蛍光体スラリーの塗布をドクターブレードコーティング法で行うことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

【請求項6】 それぞれ赤、緑、青の発光色をもつ蛍光体について、蛍光体スラリーの塗布、マスクを介しての選択露光、現像を繰り返して行うことを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガス放電を用いた自発光形式の平板ディスプレイであるプラズマディスプレイパネル（以下、PDPと記す）の蛍光面形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図2は従来のDC型PDPの1構成例を示したものである。同図に示されるように、このDC型PDPでは、ガラスからなる平板状の前面板11と背面板12とが互いに平行にかつ対向して配設されていると共に、両者はその間に設けられたセル障壁13により一定の間隔に保持されている。また、前面板11の背面側には陽極14が形成されていると共に、背面板12の前面側には陰極15が陽極14と直交して形成されており、さらに陽極14の両側には蛍光面16が隣接して形成されている。このDC型PDPにおいては、陽極14と陰極15の間に直流電源から所定の電圧を印加して電場を形成することにより、前面板11と背面板12とセル障壁13とで構成される表示要素としての各セル17の内部で放電が行われる。そして、この放電により生じる紫外線により前面板11裏側の蛍光面16が発光せられ、前面板11を透過してくるこの光を観察者が視認

するようになっている。

【0003】また、図3は従来のAC型PDPの1構成例を示したものである。同図に示されるように、このAC型PDPも先のDC型PDPの場合と同様に、ガラスからなる平板状の前面板21と背面板22とが互いに平行にかつ対向して配設されていると共に、両者はその間に設けられたセル障壁23により一定の間隔に保持されている。そして、このAC型PDPにおいては、背面板22の前面側に互いに直交する2本の電極24、25が誘電体層26を介して形成され、さらにその前面側に誘電体層27及び保護層28が形成されており、また、前面板21の背面側に蛍光面29が形成された構造となっている。このAC型PDPにおいては、2本の電極24、25間に交流電源から所定の電圧を印加して電場を形成することにより、前面板21は背面板22とセル障壁23とで構成される表示要素としての各セル30の内部で放電が行われる。そして、この放電により生じる紫外線により前面板21裏側の蛍光面29が発光せられ、前面板21を透過してくるこの光を観察者が視認するようになっている。

【0004】ここで、上記セル障壁の形状としてはマトリクス状のものとライン状のものとがあり、例えばDC型PDPの場合で示すと、図4がマトリクスのもので図5がライン状のものである。なお、図4及び図5において、31は観察者側に配置される前面板、32は背面板、33はセル障壁、34は陽極、35は陰極を示している。また、これらの図に示すものはPDPを形成する際にセル障壁33が背面板32に形成される例であるが、セル障壁33が前面板31に形成される場合もある。

【0005】そして、上記の如き構造のDC型或いはAC型のPDPにおける蛍光面は、一般にフォトリソ法により形成されており、具体的には、前面板の背面に感光性の蛍光体スラリーを塗布した後、蛍光面のパターンに対応したフォトリソマスクを用いて露光し、さらに現像、焼成することによって形成されている。この蛍光体スラリーとしては、蛍光体と、感光性樹脂としてポリビニルアルコール（PVA）とジアゾニウム化合物とを含む混合物、或いは、蛍光体と、感光性樹脂としてPVAと重クロム酸化合物とを含む混合物が主に用いられており、場合によっては、消泡剤や界面活性剤が添加されることもある。

【0006】また、上記した如きPDPにおいて、蛍光面をセル障壁の壁面に形成したものや、前面板とセル障壁の壁面の両方に跨がって蛍光面を形成するようにしたものも知られており、この場合の蛍光面もフォトリソ法により形成されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したフォトリソ法により蛍光面を形成する場合、厚膜印刷

で形成されたNi電極(ペーストとして、例えば、デュボン社製の9535又は9536Dを用いた場合)がガラス基板上に形成されていると、焼成時に電極ペースト中の硼素の酸化によって生じる硼酸、特にガラス基板若しくはペースト中に含まれるナトリウムとの反応で生じる硼酸ナトリウムのためにPVA系の蛍光体スラリーがゲル状に凝固してしまい、正確にパターニングができないという事態を生じていた。

【0008】また、電極やセル障壁を形成する材料に硼素、銅、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、錫、バナジウム、クロム等が含まれている場合、或いは、電極やセル障壁にアルデヒド類、メチロール化合物、活性化ビニル基、エポキシ化合物、エステル、ジイソシアネート等が残留している場合にも、PVA系の蛍光体スラリーが塗布時に凝固してしまい、正確なパターニングができなかったり均一な膜厚を確保できないことが起きていた。

【0009】さらに、蛍光体とガラス基板の接着力を向上させるために蛍光体スラリー中に低融点の粉末ガラス(一般には硼珪酸鉛ガラス)を混合することも行われているが、ボロンの含有率が1.5%以上の粉末ガラスを使用するとPVA系の蛍光体スラリーがゲル化を起こすことから、使用できる低融点ガラスが非常に制限されていた。

【0010】このように、電極やセル障壁を形成する材料またはPVA系蛍光体スラリー中の低融点ガラスの種類によっては、蛍光面形成のフォトリソ工程が阻害されるという問題点があった。

【0011】本発明は、このような問題点を解消するためになされたものであり、前工程に使用する材料の種類や蛍光体スラリーに混合する低融点ガラスの種類如何に拘わらず正確にかつ容易に蛍光面を形成できるPDPの蛍光面形成方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は、感光性樹脂組成物に蛍光体を分散させてなる蛍光体スラリーを蛍光面を形成すべき面に対して塗布し、露光、現像及び焼成工程を経て所定の場所に蛍光面を形成するPDPの蛍光面形成方法において、前記感光性樹脂組成物をゼラチンと有機系硬化剤とにより構成したことを特徴とするものである。

【0013】そして、上記の有機系硬化剤が、ジアゾニウム型又はビスアジド型の硬化剤であることが好ましく、特にジアゾニウム型のうちp-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物を使用することが望ましいものである。

【0014】また、上記の方法において、蛍光体スラリーの塗布をドクターブレードコーティング法で行うことが好ましい。

【0015】また、上記の方法により、カラーPDPを

形成する場合には、それぞれ赤、緑、青の発光色をもつ蛍光体について、蛍光体スラリーの塗布、マスクを介しての選択露光、現像を繰り返すようにすればよい。

【0016】

【作用】上述の本発明の蛍光面形成方法によれば、基板上に形成された電極やセル障壁の材料、或いは、蛍光体スラリー中に混合する低融点ガラスの影響を受けることなく、蛍光面形成のフォトリソ工程が良好に行われる。

【0017】

10 【実施例】図1は本発明に係るPDPの蛍光面形成方法の一実施例を示す工程図であり、DC型PDPにおける前面板に形成された電極と同一面上に蛍光面を形成する場合を示している。以下、図1の(a)~(e)に示す各工程を順を追って説明する。

【0018】まず、図1の(a)に示すように、ガラス等のセラミックからなる基板1の上に、厚膜又は薄膜状態で陽極2を形成する。次いで、(b)に示すように、基板1上の蛍光面を形成したい面に、蛍光体を分散させた感光性樹脂組成物からなる蛍光体スラリー3を任意のコーティング方法によって塗布し、乾燥させる。その後、(c)に示すように蛍光体パターンのマスク4を介して紫外線5によりパターン露光した後、(d)に示すように現像をかけてパターニングした蛍光体層6を残して非露光部分の層を除去し乾燥する。

【0019】ここで、カラーPDPの場合は、それぞれ赤、緑、青の発光色をもつ蛍光体について、蛍光体を含む感光性樹脂組成物の塗布、蛍光体パターンのマスクを介しての選択的露光、現像による非露光部分及び過剰な蛍光体の除去の各工程を繰り返すようにする。

30 【0020】最後に、このようにして形成された蛍光体層6を焼成し、蛍光体スラリーの樹脂分及び有機系硬化剤を焼失せしめ、図1の(e)に示すような所望パターンの蛍光面7を形成する。

【0021】このようにして蛍光面7が形成された前面板とは別に、陰極とセル障壁が形成された背面板が作成されており、これら前面板と背面板を組み合わせることによりPDPが形成される。

【0022】以上の製造工程自体はいずれも従来方法と同様でよく、したがって使用する電極形成方法、基板材料、塗布方法、現像方法、焼成方法はいずれも従来技術と同様でよいものである。しかしながら、本発明では、感光性樹脂組成物としてゼラチンと有機系硬化剤からなるものを使用している。

【0023】上記ゼラチンとしては、従来公知のゼラチンがいずれも使用可能である。

【0024】一方、上記有機系硬化剤としては、ジアゾニウム塩類、フェニルアジド類、o-キノンアジド類、ビスアジド類等従来公知の有機系硬化剤をいずれも使用できるが、硬化性、現像性、焼成性等の観点からは、ジアゾニウム型の硬化剤が適しており、特に有用なものは

p-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物(縮合度2~3)である。

【0025】このような有機系硬化剤のゼラチンに対する添加量は、ゼラチンの20wt%以上が良好である。すなわち、20wt%以下ではゼラチンの硬化が不十分となり現像時に膜浮きを生じることがある。また、硬化剤の量が度を越して多いと硬化剤の着色により表面層のみが硬化し全体として硬化不良を生じたり、著しい感度の低下を招いて露光量の割りに膜厚が稼げないといった現象が生じる。

【0026】本発明で使用する感光性樹脂組成物は、上記のゼラチンと有機系硬化剤を必須成分とするが、その他の従来公知の添加剤はいずれも必要に応じて包含し得るものであり、本発明においては上記必須成分及び任意の添加剤を水或いは水とアルコールの如き水溶性有機溶剤との混合によって塗工液とする。使用する溶剤の量は使用するゼラチンの種類や蛍光体の濃度及び塗布方法によって変化するが、一般には、20~80wt%になる範囲が良好である。

【0027】本発明において使用し得る蛍光体としては、赤色として $Y_2O_3:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ 、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 、 $YBO_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $GdBO_3:Eu$ 、 $ScBO_3:Eu$ 、 $LuBO_3:Eu$ 等があり、青色として $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $CaWO_4:Pb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 等があり、緑色として $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $SrAl_{13}O_{19}:Mn$ 、 $CaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $YBO_3:Tb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、 $LuBO_3:Tb$ 、 $GdBO_3:Tb$ 、 $ScBO_3:Tb$ 、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4:Eu$ 等がある。

【0028】このような蛍光体は、上記ゼラチン1重量部当たり約10~100重量部の割合で添加するとよい。さらに望ましくは33~80重量部の割合で添加するのが好ましい。この際、樹脂量が多いと硬化に要する露光量が著しく多くなり形状の悪化や膜厚の不足等を招くので注意が必要である。

【0029】そして、蛍光体を感光性樹脂組成物に分散させるには、例えば、ボールミル、サンドミル、ロールミル、スピードラインミル等がいずれも使用でき、本発明においては特にボールミルが有用である。

【0030】所望の電極を設けた基板上に上記の蛍光体を分散させた感光性樹脂組成物からなる蛍光体スラリーを塗布する方法としては、ドクターブレードコーティング法、ミヤアパーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーンコーティング法、スクリーン印刷法、スピンナーコーティング法等の公知のコーティング方法はいずれも使用できるが、気泡の抱き込み、蛍光体の沈降等の防止、凸凹のある電極基板による電極の損傷の防止、気泡の混入、塗布量の均一性などの点からドクター

ブレードコーティング法が最も適している。特に、基板上の電極はストライプ状に形成されるのが一般的であり、コーティングに際しては、ドクターブレードをストライプに沿って移動させてコーティングすることが好ましく、このようにすることによって電極の抵抗による気泡の混入、電極の損傷、コーティングむらなどの問題がなくスムーズな均一膜厚のコーティングが実現できる。以上の如くして形成するコーティング膜は電極の厚みによって変化するが、一般的には乾燥時で約5~50 $\mu m$ 程度が好ましい。

【0031】なお、コーティング膜の乾燥、パターニング露光による硬化、現像による未露光部分の溶出、さらには焼成などの各工程及びそれらの条件はすでに述べたとおりまた後述する具体例で例示する如く、特に限定はなく従来技術におけるのと同様でよい。

【0032】以上、DC型PDPの平面基板について説明したが、AC型PDPについても同様にできることは明らかである。

【0033】次に、上記実施例の具体例について以下に詳述する。

【0034】[具体例A] 前面板となるガラス基板上に、スクリーン印刷法によってNiペースト(デュボン社製、9536D)にてNi電極を幅150 $\mu m$ 、ピッチ500 $\mu m$ で印刷し、乾燥後に大気中にて580℃で焼成を行い陽極を形成した。当該基板を洗浄した後、緑の発光色をもつ蛍光体(化成オプトニクス社製、 $Zn_2SiO_4:Mn$ ):29.5wt%、ゼラチン:1.7wt%、純水:54.1wt%、エタノール:14.7wt%からなる混合物にp-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物(シンコー技研社製、D-014)をゼラチンの60wt%添加してなる蛍光体スラリーを、電極を覆うようにして全面に30℃でブレードコーターにて塗布し、常温にて乾燥後、マスクを介して350nm付近に最大波長をもつ紫外線を59.2mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で照射して露光した。この際、電極上に蛍光面が形成されないように基板の背面側から照射した。次いで、この基板に対し水によりスプレー現像を行って未露光部分を除去した。その後、120℃にて乾燥して硬膜化を行った。引き続き、青の発光色をもつ蛍光面のセル(蛍光体: $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ )と、赤の発光色をもつ蛍光面のセル(蛍光体:(Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu)に対して上記工程を同様に繰り返し、約440℃で30分間焼成することによりスラリー中の樹脂分(ゼラチン)及び硬化剤(p-ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド縮合物)を焼失せしめ、電極を除く基板上に赤、緑、青に塗り分けられた蛍光面を形成した。

【0035】上記蛍光面を形成した前面板と、別途陰極とセル障壁を形成した背面板を組み合わせることで、赤、緑、青の3原色が視認されるマトリクス状の

ラーPDPを形成した。このようにして作成されたPDPは、前面板の背面側に蛍光面が形成されており、この蛍光面がプラズマ放電による紫外線によって励起されて発光し、観察者は蛍光面の透過光を視認するものになっている。

【0036】なお、図5に示すようなライン状のセル障壁をもつ構造のPDPにおいても同様の工程で形成可能なことは勿論である。

【0037】〔具体例B〕ガラス基板上に、スクリーン印刷法によってNiペースト（デュボン社製、9536D）にてNi電極を幅150 $\mu$ m、ピッチ500 $\mu$ mで印刷し、乾燥後に大気中にて580℃で焼成を行い陽極を形成した。当該基板を洗浄した後、緑の発光色をもつ蛍光体（化成オプトニクス社製、 $Zn_2SiO_4:Mn$ ）：29.5wt%、ゼラチン：1.5wt%、純水：69.0wt%からなる混合物に4,4'-Diazido styrene-2,2'-disulfonic acid（シンコー技研社製、A-066）をゼラチンの55wt%添加してなる蛍光体スラリーを、電極を覆うようにして全面に30℃でブレードコーターにて塗布し、常温にて乾燥後、マスクを介して350nm付近に最大波長をもつ紫外線を52.5mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で照射して露光した。この際、電極上に蛍光面が形成されないように基板の背面側から照射した。次いで、この基板に対し水によりスプレー現像を行って未露光部分を除去した。その後、120℃にて乾燥して硬膜化を行った。引き続き、青の発光色をもつ蛍光面のセル（蛍光体： $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ ）と、赤の発光色をもつ蛍光面のセル（蛍光体： $(Y,Gd)BO_3:Eu$ ）に対して上記工程を同様に繰り返し、約440℃で30分間焼成することによりスラリー中の樹脂分（ゼラチン）及び硬化剤（4,4'-Diazido styrene-2,2'-disulfonic acid）を焼失せしめ、電極を除く基板上に赤、緑、青に塗り分けられた蛍光面を形成した。

【0038】上記蛍光面を形成した前面板と、別途陰極とセル障壁を形成した背面板を組み合わせることにより、赤、緑、青の3原色が視認されるマトリクス状のカラーPDPを形成した。このようにして作成されたPDPは、前面板の背面側に蛍光面が形成されており、この蛍光面がプラズマ放電による紫外線によって励起されて発光し、観察者は蛍光面の透過光を視認するものになっている。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法は、ゼラチンと有

機系硬化剤とからなる感光性樹脂組成物に蛍光体を分散させてなる蛍光体スラリーを使用してフォトリソ法により所定の場所に蛍光面を形成するようにしたので、前工程で使用した電極やセル障壁の材料の如何に拘わらず、正確にパターンニングされしかも均一な膜厚をもった蛍光面を形成することができる。したがって、生成物や残留物により蛍光面形成の困難を理由に使用を制限されていた既成の電極用ペーストやセル障壁用ペーストの使用が可能となる。

【0040】また、蛍光体とガラス基板との接着力を向上させるため蛍光体スラリーに低融点ガラスを混合する場合であっても、低融点ガラス中の成分によりフォトリソ工程が阻害されないため、使用できる低融点ガラスの範囲が広がる。

【0041】さらに、上記方法に組み合わせて蛍光体スラリーの塗布をドクターブレードコーティング法で行うことにより、大型、例えばメートルサイズの基板であっても、しかも基板表面が電極によって凸凹化されていても基板全体に渡って均一な膜厚のコーティングを実現することができる。

【0042】また、蛍光面を赤、緑、青の発光色をもつそれぞれの蛍光体で選択的に形成することによりカラーの表示も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプラズマディスプレイパネルの蛍光面形成方法の一実施例を示す工程図である。

【図2】DC型プラズマディスプレイパネルの一例を示す一部断面図である。

【図3】AC型プラズマディスプレイパネルの一例を示す一部断面図である。

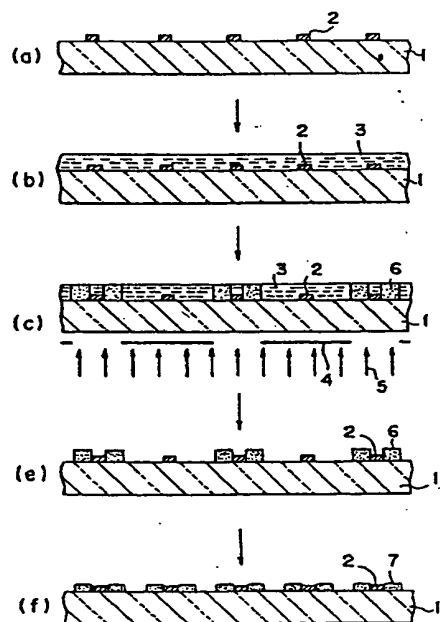
【図4】セル障壁がマトリクス状をしたDC型プラズマディスプレイパネルをその前面板と背面板を離間した状態で示す一部破断斜視図である。

【図5】セル障壁がライン状をしたDC型プラズマディスプレイパネルをその前面板と背面板を離間した状態で示す一部破断斜視図である。

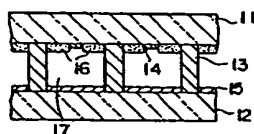
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極
- 3 蛍光体スラリー
- 4 マスク
- 5 紫外線
- 6 蛍光層
- 7 蛍光面

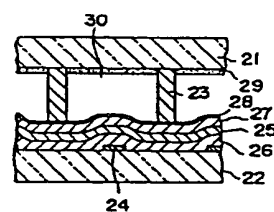
【図1】



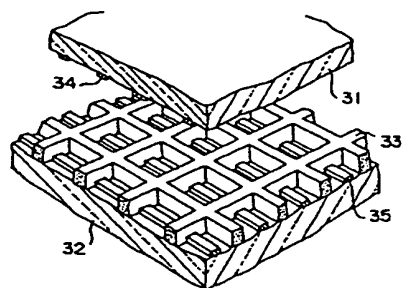
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

